

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-48632

(43) 公開日 平成9年(1997) 2月18日

(51) Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 3 C 3/091

C 0 3 C 3/091

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平7-218103

(22) 出願日

平成7年(1995) 8月2日

(71) 出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72) 発明者 三和 晋吉

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 無アルカリガラス基板

(57) 【要約】

【課題】 TFT型アクティブマトリックス液晶ディスプレイに使用されるガラス基板に要求される特性を全て満足する無アルカリガラス基板を提供することを目的とする。

【解決手段】 重量百分率で、 SiO_2 50~65%、 Al_2O_3 11~22%、 B_2O_3 4~8.9%、 MgO 3~10%、 CaO 0~4.5%、 SrO 0~10%、 BaO 0.5~9%、 ZnO 0~5%、 ZrO_2 0~5%、 TiO_2 0~5%、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{ZnO}$ 5~20%の組成を有し、実質的にアルカリ金属酸化物を含有せず、密度が 2.6 g/cm^3 以下であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率で、 SiO_2 50～65%、 Al_2O_3 11～22%、 B_2O_3 4～8.9%、 MgO 3～10%、 CaO 0～4.5%、 SrO 0～10%、 BaO 0.5～9%、 ZnO 0～5%、 ZrO_2 0～5%、 TiO_2 0～5%、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$ 5～20%の組成を有し、実質的にアルカリ金属酸化物を含有せず、密度が 2.6 g/cm^3 以下であることを特徴とする無アルカリガラス基板。

【請求項2】 重量百分率で、 SiO_2 50～65%、 Al_2O_3 11～22%、 B_2O_3 4～8.9%、 MgO 3～10%、 CaO 0～2%、 SrO 0.5～10%、 BaO 0.5～9%、 ZnO 0～5%、 ZrO_2 0～1.8%、 TiO_2 0～5%、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$ 5～20%の組成を有することを特徴とする請求項1の無アルカリガラス基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶ディスプレイ、ELディスプレイ等のディスプレイ、フィルター、センサー等の基板として用いられる無アルカリガラス基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、液晶ディスプレイ等のフラットパネルディスプレイ、フィルター、センサー等の基板として、ガラス基板が広く使用されている。

【0003】この種のガラス基板の表面には、透明導電膜、絶縁膜、半導体膜、金属膜等が成膜され、しかもフォトリソグラフィエッチング（フォトリソグラフィエッチング）によって種々の回路やパターンが形成される。これらの成膜、フォトリソグラフィエッチング工程において、ガラス基板には、種々の熱処理や薬品処理が施される。

【0004】例えば薄膜トランジスタ（TFT）型アクティブマトリックス液晶ディスプレイの場合、ガラス基板上に絶縁膜や透明導電膜が成膜され、さらにアモルファスシリコンや多結晶シリコンのTFTが、フォトリソグラフィエッチングによって多数形成される。このような工程において、ガラス基板は、数百度の熱処理を受けると共に、硫酸、塩酸、アルカリ溶液、フッ酸、バッファードフッ酸等の種々の薬品による処理を受ける。

【0005】特にバッファードフッ酸は、絶縁膜のエッチングに広く用いられるが、ガラスを侵食してその表面を白濁させやすく、またガラス成分と反応して反応生成物ができ、これが工程中のフィルターをつまらせたり、基板上に付着することがあり、また塩酸は、ITO膜やクロム膜のエッチングに用いられるが、これもガラスを侵食してその表面を変色させたり、ガラス成分と反応して反応生成物ができやすいため、この種のガラス基板に

は、耐バッファードフッ酸性と耐塩酸性を付与することが大変重要となる。

【0006】従ってTFT型アクティブマトリックス液晶ディスプレイに使用されるガラス基板には、以下のような特性が要求される。

【0007】（1）ガラス中にアルカリ金属酸化物が含有されていると、熱処理中にアルカリイオンが成膜された半導体物質中に拡散し、膜特性の劣化を招くため、実質的にアルカリ金属酸化物を含有しないこと。

10 【0008】（2）フォトリソグラフィエッチング工程において使用される種々の酸、アルカリ等の薬品によって劣化しないような耐薬品性を有すること。

【0009】（3）成膜、アニール等の工程における熱処理によって、熱収縮しないこと。そのため高い歪点を有すること。例えば多結晶シリコンTFT-LCDの場合、その工程温度が約600℃以上であるため、このような用途のガラス基板には、歪点が650℃以上であることが要求される。

20 【0010】また溶融性、成形性を考慮して、この種のガラス基板には、以下のような特性も要求される。

【0011】（4）ガラス中に基板として好ましくない溶融欠陥が発生しないよう、溶融性に優れていること。

【0012】（5）ガラス中に溶融、成形中に発生する異物が存在しないように、耐失透性に優れていること。

【0013】また近年、TFT型アクティブマトリックス液晶ディスプレイ等の電子機器は、パーソナルな分野への利用が進められており、機器の軽量化が要求されている。これに伴ってガラス基板にも軽量化が要求されており、薄板化が進められている。しかしながらこの種の電子機器は、大型化も進められており、ガラス基板の強度を考慮すると、薄板化については自ずと限界がある。そこでガラス基板の軽量化を図る目的で、ガラスの密度を低くすることが望まれている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】従来よりTFT型アクティブマトリックス液晶ディスプレイ基板に用いられている無アルカリガラスとしては、石英ガラス、バリウム硼珪酸ガラス及びアルミノ珪酸塩ガラスが存在するが、いずれも一長一短がある。

40 【0015】すなわち石英ガラスは、耐薬品性、耐熱性に優れ、低密度であるが、材料コストが高いという難点がある。

【0016】またバリウム硼珪酸ガラスとしては、市販品としてコーニング社製7059が存在するが、このガラスは耐酸性に劣り、フォトリソグラフィエッチング工程においてガラス基板の表面に変質や白濁、荒れが生じやすく、しかも基板からの溶出成分によって薬液を汚染しやすい。さらにこのガラスは、歪点が低いため、熱収縮や熱変形を起こしやすく、耐熱性に劣っている。またその密度も、 2.76 g/cm^3 と高い。

【0017】アルミノ珪酸塩ガラスは、耐熱性に優れているが、現在市場にあるガラス基板の多くが、熔融性が悪く、大量生産に不向きである。またこのガラス基板は、密度が高かったり、耐バッファードフッ酸性に劣るものが多く、全ての要求特性を満足するものは未だ存在しないというのが実情である。

【0018】本発明の目的は、上記した要求特性項目(1)～(5)の全てを満足し、しかも密度が 2.6 g/cm^3 以下である無アルカリガラス基板を提供することである。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明の無アルカリガラス基板は、重量百分率で、 SiO_2 50～65%、 Al_2O_3 11～22%、 B_2O_3 4～8.9%、 MgO 3～10%、 CaO 0～4.5%、 SrO 0～10%、 BaO 0.5～9%、 ZnO 0～5%、 ZrO_2 0～5%、 TiO_2 0～5%、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{ZnO}$ 5～20%の組成を有し、実質的にアルカリ金属酸化物を含有せず、密度が 2.6 g/cm^3 以下であることを特徴とする。

【0020】また本発明の無アルカリガラス基板は、好ましくは、重量百分率で、 SiO_2 50～65%、 Al_2O_3 11～22%、 B_2O_3 4～8.9%、 MgO 3～10%、 CaO 0～2%、 SrO 0.5～10%、 BaO 0.5～9%、 ZnO 0～5%、 ZrO_2 0～1.8%、 TiO_2 0～5%、 $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}+\text{ZnO}$ 5～20%の組成を有することを特徴とする。

【0021】

【作用】以下、本発明の無アルカリガラス基板の構成成分を上記のように限定した理由を説明する。

【0022】 SiO_2 は、ガラスのネットワークフォーマーとなる成分であって、その含有量は、50～65%である。50%より少ないと、耐薬品性、特に耐酸性が低下すると共に歪点が低くなるため耐熱性が悪くなり、また65%より多いと、高温粘度が大きくなり、熔融性が悪くなると共にクリストバライトの失透物が析出しやすくなる。

【0023】 Al_2O_3 は、ガラスの耐熱性、耐失透性を高めると共に、密度を低下させるために不可欠な成分であり、その含有量は、11～22%である。11%より少ないと、失透温度が著しく上昇し、ガラス中に失透異物が生じやすくなる。また22%より多いと、耐酸性、特に耐バッファードフッ酸性が低下し、ガラス基板の表面に白濁が生じやすくなる。

【0024】 B_2O_3 は、融剤として働き、粘性を下げ、熔融性を改善すると共に密度を低下させるための成分であり、その含有量は、4～8.9%である。4%より少ないと、融剤としての働きが不十分となると共に、ガラスの密度が高くなり、しかも耐バッファードフッ酸

性が低下する。また8.9%より多いと、耐塩酸性が低下するため好ましくない。

【0025】 MgO は、歪点を下げずに高温粘性を下げ、ガラスの熔融性を改善する作用を有しており、二価のアルカリ土類酸化物の中で、最も密度を下げる効果が大きい成分であり、その含有量は、3～10%である。3%より少ないと、上記の効果が小さくなり、10%より多いと、失透温度が著しく上昇し、エンスタタイト($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)の結晶異物がガラス中に析出しやすくなると共に、ガラスの耐バッファードフッ酸性が著しく悪化する。

【0026】 CaO も、 MgO と同様に歪点を下げずに高温粘性を下げ、ガラスの熔融性を改善する作用を有する成分であり、その含有量は、0～4.5%、好ましくは0～2%である。4.5%より多いと、ガラスの耐バッファードフッ酸性が著しく悪化するため好ましくない。すなわちガラスをバッファードフッ酸で処理する際に、ガラス中の CaO 成分と、バッファードフッ酸による反応生成物が、ガラス表面に多量に析出してガラス基板を白濁させやすくなると共に、反応生成物によってガラス基板上に形成される素子や薬液が汚染されやすくなるため好ましくない。

【0027】 SrO と BaO は、共にガラスの耐薬品性を向上させると共に、失透性を改善するための成分であるが、多量に含有させると、熔融性を損なうと共にガラスの密度が高くなるため好ましくない。従って SrO の含有量は、0～10%、好ましくは0.5～10%であり、 BaO の含有量は、0.5～9%である。すなわち SrO と BaO を共存させると、失透性を改善する効果がより一層大きくなり、ガラスの熔融成形性を大幅に向上させることが可能となる。

【0028】 ZnO は、耐バッファードフッ酸性を改善すると共に、失透性を改善する成分であり、その含有量は、0～5%である。5%より多いと、逆にガラスが失透しやすくなると共に、歪点が低下するため耐熱性が得られない。

【0029】ただし MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 及び ZnO の含量が5%より少ないと、ガラスの高温での粘性が高くなり、熔融性が悪くなると共に、ガラスが失透しやすくなり、20%より多いと、ガラスの密度が高くなり、 2.6 g/cm^3 以下にするのが困難となる。

【0030】 ZrO_2 は、ガラスの耐薬品性、特に耐酸性を改善すると共に、高温粘性を下げた熔融性を向上させる成分であり、その含有量は、0～5%、好ましくは0～1.8%である。5%より多いと、失透温度が上昇し、ジルコンの失透異物が析出しやすくなる。

【0031】 TiO_2 は、耐薬品性、特に耐バッファードフッ酸性を改善すると共に、高温粘性を低下し、熔融性を向上させる成分であり、その含有量は、0～5%である。5%より多いと、ガラスに着色を生じ、透過率が

低下するためディスプレイ用ガラス基板として好ましくない。

【0032】また本発明においては、上記成分以外にも、特性を損なわない範囲で、他の成分を添加させることが可能であり、例えば清澄剤として As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 F_2 、 Cl_2 、 SO_3 等の成分を添加させることが可能である。

【0033】ただし一般に融剤として使用される PbO と P_2O_5 は、ガラスの耐薬品性を著しく低下させるため、本発明においては添加を避けるべきであり、特に $P*10$

* bO は、熔融時に融液の表面から揮発し、環境を汚染する虞れもあるため好ましくない。

【0034】

【実施例】以下、本発明の無アルカリガラス基板を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0035】表1、2は、実施例のガラス（試料No. 1～10）と比較例のガラス（試料No. 11～13）を示すものである。

【0036】

【表1】

(重量%)

組成 \ 試料No.	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
SiO_2	60.0	60.0	61.0	61.0	58.0	57.0	62.5
Al_2O_3	16.0	16.0	16.0	18.0	15.0	14.5	19.0
B_2O_3	8.0	8.5	8.0	6.0	7.0	7.5	8.5
MgO	3.5	4.0	3.5	5.5	6.5	7.0	5.0
CaO	1.5	1.0	0.5	1.5	0.5	—	—
SrO	5.5	3.5	4.5	2.0	7.5	8.0	1.0
BaO	5.0	6.0	5.0	5.5	3.5	3.0	1.0
ZnO	—	1.0	—	—	—	—	3.0
ZrO_2	0.5	—	1.0	0.5	1.0	—	—
TiO_2	—	—	0.5	—	1.0	3.0	—
密度 (g/cm^3)	2.51	2.53	2.53	2.47	2.58	2.59	2.41
歪点 ($^{\circ}C$)	676	669	678	699	674	664	691
失透温度 ($^{\circ}C$)	1118	1090	1101	1080	1099	1104	1095
$10^{2.5}$ ボイズ温度 ($^{\circ}C$)	1612	1599	1610	1630	1524	1507	1620
耐塩酸性	○	○	○	○	○	○	○
耐バッファードフッ酸性	○	○	○	○	○	○	○

【0037】

※ ※【表2】

組成 試料No.	実 施 例			比 較 例		
	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	57.5	56.0	62.0	49.0	49.0	60.5
Al ₂ O ₃	17.0	19.0	20.0	11.0	18.0	19.5
B ₂ O ₃	6.0	5.0	8.5	15.0	12.0	3.0
MgO	4.5	8.0	3.5	—	4.0	3.5
CaO	1.0	—	1.5	—	6.0	3.5
SrO	5.0	2.0	1.0	—	2.6	3.0
BaO	5.0	7.0	1.0	25.0	6.4	7.0
ZnO	2.0	—	2.0	—	2.0	—
ZrO ₂	1.5	1.0	0.5	—	—	—
TiO ₂	0.5	2.0	—	—	—	—
密度 (g/cm ³)	2.59	2.58	2.55	2.76	2.82	2.58
歪点 (°C)	689	706	690	590	637	715
失透温度 (°C)	1076	1052	1078	1000	1060	1200
10 ^{2.5} ボイズ温度 (°C)	1582	1454	1590	1470	1345	1669
耐塩酸性	○	○	○	×	×	○
耐バッファードフッ酸性	○	○	○	○	×	×

【0038】表中の各試料は、次のようにして作製した。まず表の組成となるようにガラス原料を調査し、白金坩堝に入れ、1580°Cで、24時間溶融した後、カーボン板上に流し出し、板状に成形した。次いでこれらの板状ガラスの両面を光学研磨することによってガラス基板とした。

【0039】表から明らかなように、実施例であるNo. 1～10の各試料は、いずれも密度が2.59g/cm³以下、歪点が664°C以上、失透温度が1118°C以下、10^{2.5}ボイズに相当する温度が1630°C以下であり、いずれも良好な特性を有していた。またこれらの試料は、耐塩酸性と耐バッファードフッ酸性にも優れていた。

【0040】それに対し、比較例であるNo. 11の試料は、実施例に比べて密度が大きいため、重量が大きいのと考えられる。しかも歪点が低いため、耐熱性に劣り、且つ、耐塩酸性も悪かった。またNo. 12の試料は、実施例に比べて密度が高く、また歪点が低いため、耐熱*

*性に劣り、しかも耐塩酸性と耐バッファードフッ酸性が悪かった。さらにNo. 13の試料は、実施例に比べて失透温度と高温粘性が大幅に高いため溶融性に劣ると共に、耐塩酸性も悪かった。

【0041】尚、密度は、周知のアルキメデス法によって測定したものである。また歪点は、ASTM C336-71の方法に基づいて測定し、失透温度は、各試料から300～500μmの粒径を有するガラス粉末を作製し、これを白金ボート内に入れ、温度勾配炉に24時間保持した後の失透観察によって求めたものである。

【0042】また10^{2.5}ボイズ温度は、高温粘度である10^{2.5}ボイズに相当する温度を示すものであり、この温度が低いほど、溶融成形性に優れていることになる。

【0043】さらに耐塩酸性は、各試料を80°Cに保持された10重量%塩酸水溶液に24時間浸漬した後、ガラス基板の表面状態を観察することによって評価した。ガラス基板の表面が変色したものを×、全く変化がない

ものを○で示した。

【0044】また耐バッファードフッ酸性は、各試料を、20℃に保持された38.7重量%フッ化アンモニウム、1.6重量%フッ酸からなるバッファードフッ酸に30分間浸漬した後、ガラス基板の表面状態を観察することによって評価した。ガラス基板の表面が白濁したものを×、全く変化のなかったものを○で示した。

【0045】

【発明の効果】以上のように本発明の無アルカリガラス基板は、実質的にアルカリ金属酸化物を含有せず、耐熱性、耐薬品性、熔融成形性に優れ、しかも低密度であるため、特に軽量化が要求されるTFT型アクティブマトリックス液晶ディスプレイに使用されるガラス基板として好適である。